

РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В МЕДИ

С.Б.Шубина, М.Е.Трофимова, Т.А.Крылова, А.А.Бальчугов
ГНЦ РФ ОАО «Уральский институт металлов»
620219, Екатеринбург, Гагарина, 14
uim@dialup.utk.ru

Поступила в редакцию 31 января 2002 г.

Приводятся результаты исследования и аттестации первого в России и СНГ ГСО меди для определения кислорода. Обсуждаются и сравниваются варианты аттестационного анализа (межлабораторный анализ, дифференциальная аттестация, прецизионная аттестация). Применительно к ГСО для определения газов в металлах делается заключение о возможности упрощения процедуры аттестации.

Шубина Софья Борисовна – ведущий научный сотрудник ГНЦ РФ ОАО «УИМ», кандидат физико-математических наук. Область научных интересов: спектральный анализ, определение газов в металлах, метрологические проблемы аналитического контроля, разработка стандартных образцов.

Автор 165 печатных работ.

Трофимова Мария Евгеньевна – заведующая группой Государственного научного центра Российской Федерации ОАО «Уральский институт металлов» (ГНЦ РФ ОАО «УИМ»).

Область научных интересов: определение газов в металлах, разработка стандартных образцов.

Автор 31 печатной работы.

Крылова Татьяна Анатольевна – инженер ГНЦ РФ ОАО «УИМ».

Область научных интересов: определение газов в металлах, разработка стандартных образцов.

Автор 6 печатных работ.

Бальчугов Андрей Александрович – заведующий лабораторией аналитического контроля ГНЦ РФ ОАО «Уральский институт металлов».

Область научных интересов: химический анализ материалов металлургического производства.

Автор 20 печатных работ, 3-х авторских свидетельств.

Состояние проблемы

Настоящая работа является первым этапом в создании системы Государственных стандартных образцов для метрологического обеспечения определения кислорода в меди.

Известно, что кислород оказывает существенное влияние на эксплуатационные свойства меди (электропроводность, механические характеристики и др.) [1-3]. Содержание кислорода в меди различных марок регламентируется Государственными стандартами [4] и подлежит обя-

зательному определению. Этот вид анализа относится к сфере Государственного надзора и, согласно современным требованиям, контроль точности анализа требует применения Государственных стандартных образцов (ГСО) [5]. Однако, в России и СНГ ГСО меди с аттестованным содержанием кислорода отсутствуют.

При разработке ГСО 5813-91 состава меди [6,7] содержание кислорода аттестовать не удалось из-за большой межлабораторной погрешности анализа (ориентировочное содержание кис-

лорода $< 0,001 \%$ *). Зарубежные СО имеются, однако, во-первых, дороги, а во-вторых – не могут применяться без процедуры признания их Госстандартом России [5], что также требует существенных экономических затрат.

Наиболее распространённым, простым, получившим мировое признание и надёжное приборное обеспечение (фирма LECO и др.) методом определения газообразующих примесей в металлах является метод восстановительного плавления в среде инертного газа [8]. Поэтому разрабатываемые в ОАО «УИМ» ГСО с аттестованной массовой долей кислорода, водорода, азота предназначены для метрологического обеспечения именно этого метода.

Как правило, в настоящее время при анализе меди используются ГСО сталей, разработанные ГНЦ РФ ОАО «УИМ», что является вынужденным, но не оптимальным способом метрологического обеспечения анализа меди из-за различия методических условий анализа сталей и меди. В соответствии с физико-химическими свойствами анализируемого материала в случае меди ряд параметров методик: температура анализа, состав ванны-разбавителя и, главное, подготовка поверхности пробы специфичны, отличны от применяемых при анализе других материалов (в частности, сталей) [8,9]. Надёжное и наиболее корректное обеспечение точности анализа достигается применением СО, полностью соответствующих анализируемому объекту по материалу, диапазонам определяемых концентраций и условиям анализа.

В связи с изложенным, а также для экономии достаточно дорогих ГСО сталей необходимость создания отечественных стандартных образцов меди для определения кислорода очевидна.

Выбор материала для аттестации первого в России и СНГ ГСО меди для определения кислорода

Изучение специальной литературы [1-3 и др.], а также нормативно-технической документации (НТД), регламентирующей содержание кислорода в меди и её сплавах (Государственные стандарты, Технические условия), показало, что диапазон подлежащих определению массовых долей кислорода весьма широк: от содержания менее 0,001 до 0,2-0,3 %.

В соответствии с регламентируемым содержанием кислорода [4], согласно правилам метрологического обеспечения аналитического контро-

ля [10], для анализа меди требуется создание системы, включающей, на наш взгляд, не менее четырёх типов ГСО с аттестованным содержанием кислорода, ориентировочно:

$< 0,001 \%$; (0,002-0,004) %; (0,01-0,03) %; (0,1-0,3) %.

НТД регламентирует в меди общее содержание кислорода, однако доля растворённого кислорода весьма низка, и он присутствует в меди, как правило, в виде эвтектики медь-закись меди, располагающейся по границам кристаллов. При прокатке эвтектика коагулирует и образуются включения закиси меди [1-3 и др.]. Это может приводить к существенной неоднородности распределения кислорода в материале, что, возможно, является одной из трудностей, ставших причиной отсутствия ГСО в России и СНГ. Таким образом, получение однородного материала в соответствии с требованиями к ГСО является необходимым условием, определяющим возможность создания ГСО меди.

Важной проблемой является также подготовка материала в виде, удобном для анализа методами восстановительного плавления. Оптимальной является «катанка» ($\varnothing 4 - 8$ мм); однако черновая медь обычно не прокатывается (продукт – в виде слитков). «Дозирование» кислорода для получения требуемых диапазонов концентраций – задача сложная. Получение прокатанного до требуемого диаметра (4 – 8 мм) металла с малым содержанием кислорода (до 0,001 %) весьма затруднительно [11].

Все перечисленные выше проблемы необходимо решить при подготовке материала СО меди для определения кислорода.

В связи с изложенными выше трудностями в качестве материала для первого ГСО меди (шифр МГ-1) выбрали, как представляется, наиболее простой вариант – медь с содержанием кислорода в «среднем» диапазоне 0,01 – 0,03 %. Такой металл технологичен, производится в виде «катанки», содержание кислорода обеспечивает анализ большого набора марок меди [4], анализ не вызывает методических затруднений, влияние поверхностного окисления при средних концентрациях значительно меньше, чем при малых [11].

Приготовление материала и исследование однородности

Материал ГСО приготовлен предприятием «Реверс – Импэкс» на установке непрерывного горячего литья. Полученная катанка $\varnothing 6$ мм далее была дополнительно протянута до $\varnothing 4$ мм для удоб-

*) Здесь и далее везде по тексту содержание кислорода и других элементов характеризуется массовой долей, выраженной в процентах.

ства приготовления проб массой 0,8 – 1,5 г, наиболее приемлемых для анализа методами восстановительного плавления.

Общая масса материала (~ 100 кг) была приготовлена в виде бунтов, маркированных по ходу прокатки (всего 8 бунтов); каждый бунт маркирован в начале и в конце по ходу прокатки; конец каждого бунта эквивалентен началу следующего. На исследование отбирали стержни длиной ~ 500 мм от начала каждого бунта и от конца последнего (9 проб).

Для оценки однородности пробы анализировали методом восстановительного плавления на приборе фирмы LECO RO 116 в лаборатории ГНЦ РФ ОАО "УИМ". Предварительное исследование показало, что материал закономерно неоднороден: содержание кислорода меняется от 0,035 в начальной части материала до 0,027 в его второй половине. Первые четыре бунта (~50 кг) по

этой причине были отбракованы и в качестве материала ГСО использовали оставшиеся 4 бунта с содержанием кислорода 0,026 - 0,028 %. Для этого материала выполняли однофакторный дисперсионный анализ (с выделением блочного эффекта) с достаточным (120) количеством измерений [12, 13].

Получены следующие результаты:

Среднее квадратическое отклонение (СКО), характеризующее сходимость определений: $S_{cx} = 7,61 \cdot 10^{-4} \%$; СКО, характеризующее воспроизводимость: $S_e = 1,40 \cdot 10^{-3} \%$; СКО, характеризующее неоднородность: $S_n = 1,08 \cdot 10^{-3} \%$

В табл. 1 приведены требования к точности определения кислорода в меди, предъявляемые действующим Государственным стандартом [9] и рассчитанные для предполагаемого ориентировочного содержания кислорода в аттестуемом материале СО [10].

Таблица 1

Нормы точности определения кислорода в меди по ГОСТ 13938.13 для материала ГСО МГ – 1, % мас.

Массовая доля кислорода	d_2	D	σ_{cx}	σ_e	Δ
0,01-0,5 (интервал по [9])	0,3C+0,002	0,4C+0,004	-	-	-
0,027 (в МГ-1)	0,010	0,015	0,0036	0,0054	0,011

Примечания. d_2 – допускаемое расхождение двух параллельных определений; рассчитывается по приведённой формуле, где C – определяемая массовая доля кислорода; D – допускаемое расхождение двух результатов анализа;

σ_{cx} – генеральное СКО, характеризующее сходимость (в стандарте не приводится),

рассчитывается по формуле $\sigma_{cx} = \frac{d_2}{2,77}$ [10]; σ_e – генеральное СКО, характеризующее воспроизводимость (в стандарте не приводится), рассчитывается по формуле $\sigma_e = \frac{D}{2,77}$;

Δ – предельная погрешность метода, рассчитывается по формуле $\Delta = 2\sigma_e$ [10].

В табл. 2 приведены рассчитанные по данным табл. 1 требования Госстандарта [12, 14], к погрешностям при аттестации ГСО.

Таким образом, сходимость определений, характеризующая внутриэкземплярную однород-

ность, $S_{cx} = 7,6 \cdot 10^{-4} \% \ll 0,0036 \%$ (допускаемое значение по табл. 1 и 2).

Межэкземплярная неоднородность составляет $S_n = 1,08 \cdot 10^{-3} \% < 0,1 \Delta \%$ (табл. 1), что соответствует требованиям табл. 2.

Таблица 2

Нормативные требования к результатам аттестации ГСО МГ-1, % масс.

S_{cx}	S_e	S_n	S_A	Δ_A	Δ_{CO}
не более 0,0036	не более 0,0054	не более 0,0011	не более 0,0054	не более 0,0033	не более 0,0044

Примечания. S_{cx} , S_A – выборочные СКО, характеризующие воспроизводимость и неоднородность при дисперсионном анализе; S_e – СКО, характеризующее воспроизводимость при межлабораторном аттестационном анализе; Δ_A – погрешность аттестационного анализа, вычисленная по известным формулам [13] с учётом коэффициента Стьюдента и объёма выборки для вероятности 0,95; Δ_{CO} – погрешность стандартного образца, вычисленная с учётом S_A и S_n [14].

Следовательно, внутриэкземплярная и межэкземплярная однородность удовлетворительны; материал СО пригоден для дальнейшей аттестации.

Аттестация материала СО

Использование межлабораторного анализа (МЛА) является наиболее распространённым и признанным способом аттестации ГСО состава [10, 15]. Однако, этот способ (участие 10-20 организаций) является затратным, достаточно длительным. Кроме того, его надёжность в некоторых случаях не может априори считаться безусловной; в частности, при определении газов в металлах к настоящему времени возникла новая ситуация и, соответственно, новая схема измерений. Ранние модели приборов с импульсным нагревом фирм LECO, Ströhlein, Balzers всегда предусматривали градуировку измерительной части дозированием измеряемого газа в газовую смесь. Это обеспечивало низкую измерительную погрешность и единство градуировки. В настоящее время практически все чаще используется градуировка приборов по стандартным образцам, что вполне приемлемо для производственных анализов при известной номенклатуре материалов и достаточности типов ГСО. Блок газовой градуировки не используется (или даже отсутствует), что вносит дополнительную погрешность в результаты межлабораторного анализа в зависимости от выбора и качества градуировочных СО.

В связи с этим, наряду с традиционным, оп-

робовали и иные способы аттестации [10, 15] содержания кислорода в материале ГСО МГ-1.

Межлабораторная аттестация. В межлабораторном аттестационном анализе участвовали 10 предприятий. Каждому участнику работы предоставлялся материал, достаточный для выполнения не менее чем 10 измерений. Анализ выполняли сериями, по 3 – 4 определения в серии. Использовался метод восстановительного плавления в среде инертного газа-носителя на приборах фирм LECO (разные модели), Ströhlein и Eltra. Анализ выполняли по ГОСТ 13938.13.

Некоторые участники в течение года выполняли большее количество независимых серий измерений и, таким образом, для аттестации получено 17 независимых результатов (упорядоченная выборка), % масс.: 0,0241; 0,0242; 0,0246; 0,0255; 0,0255; 0,0255; 0,0263; 0,0263; 0,0271; 0,0272; 0,0273; 0,0275; 0,0279; 0,0284; 0,0288; 0,0292; 0,0293.

Отбраковке по известным статистическим критериям [10, 13] полученные данные не подлежат.

Обработка результатов МЛА производилась по ГОСТ 8.532 [14] для числа определений $15 < N < 50$.

Гипотеза о нормальном распределении проверялась по ассиметрии и эксцессу, критерию Шапиро-Уилка [10] и составному критерию (ГОСТ 8.352). Во всех перечисленных случаях гипотеза о нормальном распределении результатов не отвергалась. Дальнейшая обработка результатов производилась по правилам нормального распределения (табл. 3).

Таблица 3

Статистические характеристики совокупности данных аттестационного анализа

Параметр совокупности	Результаты расчётов
Объём выборки, N	17
Среднее значение (аттестованное значение СО) \bar{C}	0,02675 %
Дисперсия аттестационного анализа (межлабораторная дисперсия) S_A^2	$282,39 \cdot 10^{-8}$ %
Воспроизводимость аттестационного анализа S_A	$16,81 \cdot 10^{-4}$ %
Погрешность аттестации Δ_A (P=0,95)	$8,64 \cdot 10^{-4}$ %

Погрешность межлабораторной аттестации ГСО МГ-1 не превышает допускаемой (см. табл. 2): $\Delta_A = 0,00086 \ll 0,0033$. Поскольку погрешность неоднородности $S_H = 0,00108 > 1/8 \Delta_A$, то погрешность D_{CO} рассчитывается по формуле (ГОСТ 8.532):

$$\Delta_{CO} = 2 \cdot \sqrt{\frac{(\Delta_A)^2}{3} + (S_H)^2} =$$

$$= 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{74,65}{3} + 116,64\right) \cdot 10^{-8}} \% = 0,00238 \%$$

Таким образом, аттестованные характеристики ГСО, % мас.: массовая доля кислорода: $C_A = 0,0268$; абсолютная погрешность аттестованного значения при вероятности 0,95 $\Delta_{CO} = 0,0024$.

Аттестация ГСО дифференциальным методом. Значение аттестуемых характеристик СО может быть установлено на основе передачи размера величин от действующего ГСО [10]. Оптимальные результаты достигаются при близости анализируемых материалов для действующего и

аттестуемого ГСО, близости содержаний аттестуемого компонента, отсутствии влияющих на результат анализа факторов и общей методике анализа. В нашем случае все указанные условия соблюдены быть не могут (медь и сталь – разные материалы, ГСО меди отсутствуют). Однако, при соблюдении условий анализа обоих материалов опробование эффективности дифференциальной аттестации представляется целесообразным.

В качестве “опорного” выбран ГСО СГ-15 состава стали углеродистой (10 кп) № 6508-92 по Госреестру по следующим причинам: аттестованное значение ГСО ($0,024 \pm 0,0013$)%, что весьма близко к аттестуемому в МГ-1 ($\sim 0,027\%$); сталь 10 кп (материал ГСО СГ-15) – кипящая, кислород

в ней не связан в прочные окислы (Al_2O_3 и др.) и легко экстрагируется из металла; методика анализа не вызывает затруднений и практически совпадает с применяемой для анализа меди.

Различной является лишь подготовка поверхности проб к анализу: медь травят по ГОСТ 13938.13, а пробы ГСО СГ-15 обезжиривают в эфире или в спирте.

Дифференциальную аттестацию выполняли согласно [10]. От материала аттестуемого ГСО МГ-1 отбирали 20 проб. Параллельно с анализом каждой навески МГ-1 анализировали ГСО СГ-15. Выполняли 4 серии измерений, по 5 пар измерений в каждой серии (табл. 4).

Таблица 4

Результаты аттестации материала ГСО МГ-1 дифференциальным методом, % мас.

Номер пары проб в серии $i = 1 \dots 5$	Номер серии $k = 1 \dots 4$											
	1			2			3			4		
	C_{i1}	C_{i1}^0	E_{i1}	C_{i2}	C_{i2}^0	E_{i2}	C_{i3}	C_{i3}^0	E_{i3}	C_{i4}	C_{i4}^0	E_{i4}
1	0,0266	0,0250	0,0016	0,0274	0,0253	0,0021	0,0276	0,0248	0,0028	0,0287	0,0252	0,0035
2	0,0231	0,0225	0,0006	0,0289	0,0272	0,0017	0,0279	0,0260	0,0019	0,0279	0,0275	0,0004
3	0,0278	0,0218	0,006	0,0276	0,0267	0,0009	0,0282	0,0259	0,0023	0,0279	0,0253	0,0026
4	0,0281	0,0222	0,0059	0,0282	0,0264	0,0018	0,0283	0,0263	0,0020	0,0294	0,0263	0,0031
5	0,0283	0,0238	0,0045	0,0288	0,0245	0,0043	0,0283	0,0250	0,0033	0,0291	0,0281	0,0010
\bar{C}_k, \bar{C}_k^0	0,0268	0,0231	-	0,0282	0,0260	-	0,0281	0,0256	-	0,0286	0,0265	-

В табл. 4 приняты следующие обозначения:

C_{ik} – результаты определения кислорода в аттестуемом образце в k -ой серии;

C_{ik}^0 – результаты воспроизведения аттестованного значения ГСО СГ-15 в k -ой серии;

\bar{C}_k, \bar{C}_k^0 – средний результат для аттестуемого материала в k -ой серии и среднее значение воспроизведённой в k -ой серии аттестованной характеристики ГСО СГ-15 соответственно;

E_{ik} – разность результатов определений кислорода в сравниваемых материалах для i -й пары в k -ой серии.

Оценку и обработку данных табл. 4 проводили по [10]. Все требования к точности результатов соблюдены. Результаты аттестации дифференциальным методом, с учётом неоднородности (для вероятности 0.95) составили:

$$CA = 0,266 \%, \Delta_{CO} = 0,0028 \%.$$

Эти результаты весьма близки к полученным при межлабораторной аттестации.

Экспериментальные данные, полученные при дифференциальной аттестации (табл. 4), позволяют оценить взаимосвязь между результатами

анализа меди и стали. Зависимость между содержанием кислорода в стали и меди на узком отрезке $[0,02-0,03]\%$, удовлетворительно аппроксимируется уравнением:

$$y = a + 0,6 \cdot x.$$

где y – содержание кислорода в меди, x – в стали. Коэффициент корреляции (оценка приближённая из-за узости отрезка варьирования величин) составил $\sim 0,5$; оценка свободного члена «а» по указанной выше причине невозможна. Дифференцируя приближённое уравнение регрессии, получим:

$$dy = 0,6 dx$$

Это означает, что при градуировке приборов для определения кислорода в меди и контроле точности анализа с помощью образцов стали из-за различия физико-химических свойств и условий анализа учитывается возможная систематическая ошибка приблизительно лишь на 60%, что подтверждает необходимость применять для указанных выше целей лишь полностью адекватные пробам СО.

Аттестация материала ГСО МГ-1 прецизионным методом. Одним из возможных способов аттестации СО, кроме традиционного МЛА, является использование прецизионного метода или прибора, если таковые существуют, или аттестация в одной лаборатории, но наиболее квалифицированной в той области аналитики, для которой аттестуется образец [15]. В нашем случае применяется, как правило, один метод анализа – восстановительное плавление, реализованный на

разных типах приборов; поэтому речь может, на наш взгляд, идти о выборе наиболее квалифицированного исполнителя, применении наиболее прецизионного прибора и варианта анализа.

Анализ архива, накопленного в ОАО «УИМ» в процессе аттестации ГСО за период с 1969 по 2001 гг., показал, что результаты, полученные разработчиком, практически всегда совпадают с аттестованным значением ГСО (табл.5).

Таблица 5

Результаты определения кислорода при аттестации ГСО, %
(прибор LECO RO-116 с газовой градуировкой)

Шифр ГСО	Аттестованные характеристики	Результат УИМ	Размах результатов МЛА
СГ-1	$0,0030 \pm 0,0003$	0,0030	0,0020-0,0036
СГ-3	$0,0138 \pm 0,0005$	0,0137	0,012-0,016
СГ-4	$0,0033 \pm 0,0002$	0,0034	0,0029-0,0039
СГ-5	$0,0049 \pm 0,0003$	0,0050	0,0038-0,0059
СГ-6	$0,0053 \pm 0,0004$	0,0052	0,0044-0,0066
СГ-8	$0,0014 \pm 0,0002$	0,0012	0,0005-0,0031
СГ-9	$0,0031 \pm 0,0002$	0,0030	0,0023-0,0037
СГ-11	$0,0038 \pm 0,0003$	0,0038	0,0031-0,0075
СГ-15	$0,0240 \pm 0,0013$	0,025	0,020-0,026
СГ-16 (водород)	$0,00032 \pm 0,00004$	0,00030	0,00021-0,00043
СГ-17	$0,0287 \pm 0,0015$	0,0307	0,026-0,036
МГ-1	$0,0268 \pm 0,0024$	0,0272	0,0241-0,0293

То же следует сказать и о результатах, полученных при аттестации ГСО только на приборах

LECO (табл.6, дополненная по сравнению с [18]).

Таблица 6

Результаты аттестационного анализа на приборах LECO, %

Тип ГСО	Кислород		Азот	
	Аттестованные характеристики, $C_A \pm \Delta$	Средний результат для приборов LECO, C_{cp}	Аттестованные характеристики, $C_A \pm \Delta$	Средний результат для приборов LECO, C_{cp}
1	2	3	4	5
СГ-1	$0,0030 \pm 0,0003$	0,0030	$0,0050 \pm 0,0002$	0,0050
СГ-2	$0,0139 \pm 0,0008$	0,0138	$0,0345 \pm 0,0014$	0,0339
СГ-3	$0,0138 \pm 0,0005$	0,0137	$0,0048 \pm 0,0004$	0,0049
СГ-4	$0,0033 \pm 0,0002$	0,0031	$0,0091 \pm 0,0003$	0,0090
СГ-5	$0,0049 \pm 0,0003$	0,0050	$0,0056 \pm 0,0002$	0,0055
СГ-6	$0,0053 \pm 0,0004$	0,0053	$0,0032 \pm 0,0004$	0,0034
СГ-8	$0,0014 \pm 0,0002$	0,0011	$0,0060 \pm 0,0002$	0,0059
СГ-9	$0,0031 \pm 0,0002$	0,0031	$0,0510 \pm 0,0025$	0,049
СГ-10	$0,050 \pm 0,002$	0,050	$0,077 \pm 0,002$	0,076
СГ-11	$0,0038 \pm 0,0004$	0,0040	$0,0047 \pm 0,0004$	0,0047

Окончание табл. 6

1	2	3	4	5
СГ-12			0,0036±0,0005	0,0037
СГ-13	0,0104±0,0008	0,0098	0,0052±0,0005	0,0050
СГ-14	0,172±0,006	0,171	0,024±0,001	0,024
СГ-15	0,0240±0,0013	0,0238	0,0033±0,0004	0,0033
СГ-17	0,0287±0,0015	0,0285	0,0041±0,0004	0,0043
МГ-1	0,0268±0,0024	0,0268	-	-
Водород, %				
СГ-16	0,00032±0,00004	0,00032	-	-

Примечание. В таблицу внесены результаты, полученные при аттестации ГСО МГ-1.

В связи с этим представляло интерес обработать результаты, полученные при аттестации МГ-1 только в ОАО «УИМ» (табл. 7).

Результатов анализа N=8<15, обработка данных проводилась по ГОСТ 8.532. Распределение результатов – симметричное (по ранговому критерию).

Таблица 7

Результаты аттестационного анализа материала СО МГ-1 в ОАО «УИМ», % мас.

1	2	3	4	5	6	7	8
0,0255	0,0271	0,0272	0,0272	0,0273	0,0275	0,0284	0,0288

* каждый результат - среднее из 10-20 определений.

В результате обработки данных ОАО «УИМ» по [14] получено:

$$C_A = 0,0272 \%$$

погрешность аттестации СО, вычисленная по ГОСТ 8.532 составила

$$\Delta_A = 0,0009 \%$$

Погрешность с учётом неоднородности

$$\Delta_{CO} = 2 \cdot \sqrt{\frac{(0,0009)^2}{3} + (0,00108)^2} = 0,0024 \%$$

Сравнение различных способов аттестации; выводы

Аттестованные характеристики, полученные при разных вариантах аттестации, приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты аттестации ГСО МГ-1 различными способами.

Способ аттестации	Аттестованное значение СО (содержание кислорода, %)	Погрешность аттестации Δ_A	Погрешность СО (с учётом неоднородности)	Примечания
Традиционный МЛА	0,0268	0,00086	0,0024	Распределение не противоречит нормальному
Дифференциальная аттестация в ОАО «УИМ»	0,0266	0,0015	0,0028	-
Аттестация по данным ОАО «УИМ» (N=8)	0,0273	0,0009	0,0024	Распределение симметричное, оценка по ГОСТ 8.532

Различия в аттестованных значениях ГСО незначимы, погрешности аттестации, наибольшие для дифференциального метода, тем не менее соответствуют требованиям табл. 2.

Приведённые данные дают основание пола-

гать, что в качестве «прецизионного» метода целесообразно использовать в будущем аттестацию ГСО только в лаборатории разработчика, что безусловно, экономичнее и, вполне вероятно, точнее. Естественно, этот вывод относится к конк-

ретной аттестации газообразующих примесей в металлах и не может иметь общего характера.

На экспертизу в Госстандарт для утверждения разработанного первого в России ГСО 7973-2001

(МГ-1) для определения кислорода в меди представлялись традиционно результаты межлабораторной аттестации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пресняков А.А. Бескислородная медь / А.А.Пресняков, И.А.Гнездилов, В.Н.Ратенберг, Ю.П.Чернышева //Алма-Ата: Наука, 1985. 136 с.
2. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 205 с.
3. Тихонов Б.С. Тяжёлые цветные металлы и сплавы: В 3 т. М.: ФГУП «ЦНИИЭИцветмет», 2000. Т. 1. 453 с.
4. ГОСТ 859-2001. Медь. Марки. М.: Изд-во стандартов, 2001. 3 с.
5. ГОСТ 8.315-97. Государственная системы обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 1998. 19 с.
6. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов, допущенные к выпуску в обращение в Российской Федерации / Справочно – информационное изд. Под.ред. Н.Г. Семенко./ Екатеринбург: НВП «Ормет», 1992. Вып. 31. 76 с.
7. Девярых Г.Г. Стандартный образец высокочистой меди / Г.Г.Девярых, Ю.А.Карпов, И.Д.Ковалёв, С.В.Яньков и др. // Высокочистые вещества. 1987. № 5. С.153-161.
8. Вассерман А.М. Определение газов в металлах / А.М.Вассерман, Л.Л.Кунин, Ю.Н.Суровой // М.: Наука, 1976. 344 с.
9. ГОСТ 1398.13-93. Медь. Методы определения кислорода. М.: Изд-во стандартов. 1994. 20 с.
- 10.Плинер Ю.Л. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов чёрной металлургии. Справочник / Ю.Л.Плинер, В.И.Винник, Н.Г.Семенко, И.В.Соколова и др. // М.: Металлургия, 1988. 288 с.
- 11.Ватрушин Л.С. Бескислородная медь. / Л.С.Ватрушин, В.Г.Осинцев, А.С.Козырев // М.: Металлургия, 1982. 245 с.
- 12.ГОСТ 8.531-85. Государственная система обеспечения единства измерений. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. М.: Изд-во стандартов, 1985. 9 с.
- 13.Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
- 14.ГОСТ 8.532-85. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Порядок межлабораторной аттестации. М.: Изд-во стандартов, 1985. 15 с.
- 15.Семенко Н.Г. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. / Н.Г.Семенко, В.И.Панева, В.М.Лахов // М.: Изд-во стандартов, 1990. 287 с.
- 16.Петров Л.Л. Обеспечение достоверности аналитической информации в геохимии на основе применения СО. VI конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока – 2000» Тез.докл. Новосибирск, 2000 С. 25-26.
- 17.Силин А.В. Взаимосвязь структуры погрешности результатов МЛЭ и эффективность применения СО / А.В.Силин, О.М.Родригес-Гарсия, Э.Н.Котляревская // Точность аналитического контроля. Сб. научных трудов. М.: Металлургия, 1988. С. 33-38
- 18.Шубина С.Б. Применение анализаторов фирмы LECO при аттестации Государственных стандартных образцов для определения газов в металлах / С.Б.Шубина, М.Е.Трофимова, Т.А.Мельничук //Аналитика и контроль. 2000. № 3. С.266-268.

* * * * *

DEVELOPMENT & CERTIFICATION OF THE CERTIFIED REFERENCE MATERIAL (CRM) FOR DETERMINATION OF OXIGEN CONTENT IN COPPER

S.B.Shubina, V.E.Trofimova, T.A.Krylova, A.A.Balchugov

The results of research and certification of the CRM of copper for determination of oxygen content, which is the first in Russia and CIS, are given. The results of certification analyses are discussed and compared.